

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ В КИСЛОТАХ. II *

Я. В. Дурдин

Лаборатория неорганической химии Ленинградского ордена Ленина
Государственного университета

Электрохимическая теория локальных элементов являлась до недавнего времени основной теорией взаимодействия металлов с растворами. В последнее время рядом авторов — А. Н. Фрумкиным [1], Вагнером и Траутом [2], А. И. Шульгиным [3,4], Я. В. Дурдиным [5] — была предложена видоизмененная электрохимическая теория растворения металлов, которую мы считаем удобным назвать „обобщенной электрохимической теорией“. Мы полагаем, что основными положениями, отличающими эти две точки зрения, являются следующие.

1) В обобщенной электрохимической теории принимается возможным электрохимический механизм растворения металла без участия микроэлементов. Вместе с тем, в этой теории отнюдь не исключаются случаи активированного примесями растворения металлов, когда на поверхности металла действительно имеют место образования типа микроэлементов.

2) Второе не менее существенное отличие этих двух теорий заключается в методе трактовки наблюдаемых для скорости растворения металлов закономерностей. В теории локальных элементов скорость растворения металла всегда выражается известным уравнением Ауэра и Пальмаера, несколько видоизмененным в дальнейшем Страуманисом и Центнершвером [6].

В обобщенной электрохимической теории скорость растворения металла трактуется как скорость сложного физико-химического процесса, состоящего из ряда более простых последовательно протекающих процессов. Соответственно этому, уравнение теории локальных элементов отвечает здесь только определенному частному случаю. Следует подчеркнуть, что указанная характеристика отвечает классической форме теории локальных элементов. В той форме, которую получила эта теория в работах Б. Г. Акимова [7] на основе развития диаграмм Эванса, различия по положению (2) по существу вопроса отпадают, поскольку в этом случае возможность различного типа закономерностей также учитывается. Но все же значение уравнения теории локальных элементов в литературе по скоростям растворения металлов настолько велико, что естественно может быть поставлен вопрос о том, имеется ли практическая необходимость перехода от привычной и относительно простой трактовки закономерностей, определяющих скорость растворения металлов на основе уравнения теории локальных элементов, к несколько более сложной трактовке этих закономерностей на основе обобщенной электрохимической теории. Решение этого вопроса в том или ином направлении будет определяться двумя основными положениями:

* Сообщение I данной серии см.: Уч. зап. ЛГУ, № 40, 4 (1939).

- 1) наличием достаточного числа случаев растворения металлов, протекающих без участия микроэлементов;
- 2) тем, какие из процессов, участвующих в активированном примесью растворении металлов, являются определяющими кинетику этого сложного процесса.

В данной работе мы остановимся на рассмотрении второго положения. Как было указано в нашем первом сообщении [6], сложный процесс активированного примесью растворения металлов в кислотах (протекающий в отсутствии окислителей) мы можем представить себе как систему четырех типов процессов: 1) катодного процесса выделения водорода на микроэлектродах, образованных примесью; 2) анодного процесса выхода ионов металла в раствор; 3) процессов обмена реагентами между поверхностью металла и растворах (сокращенно процессов диффузии); 4) процесса переноса ионов между катодными и анодными участками на поверхности металла (сокращенно процесса электропроводности).

Уравнение теории локальных элементов является индивидуальным уравнением скорости процесса электропроводности. Целесообразность его использования для трактовки закономерностей, характеризующих скорость активированного примесью растворения металла будет, следовательно, определяться степенью влияния этого процесса на скорость всей системы указанных четырех процессов. В недавно опубликованных работах автора [8, 9] был введен термин „кинетический вес процесса“, причем в общем смысле кинетический вес процесса принимается тем большим, чем больше степень влияния данного процесса на кинетику всего сложного процесса. Пользуясь этим термином, мы можем сказать, что целесообразность использования уравнения теории локальных элементов для трактовки закономерностей, определяющих скорость активированного примесью растворения металлов, определяется величиной кинетического веса процесса электропроводности в системе процессов, протекающих в микроэлементе.

Основную целью данной работы является попытка оценить кинетический вес процесса электропроводности в системе процессов, протекающих в микроэлементе, и обосновать этим путем решение вопроса о рациональности использования уравнения теории локальных элементов для трактовки скорости активированного примесью растворения металлов. При этом мы должны огорчить следующие положения. Ограничения применимости уравнения теории локальных элементов, определяемые кинетическим весом процесса диффузии, рассмотрены в работе Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина [10]. Мы полагаем, однако, интересным рассмотреть данный вопрос и с другой стороны, а именно — с точки зрения тех ограничений применимости этого уравнения, которые определяются кинетическим весом электродных процессов. Анализ этого вопроса мы считаем необходимым, так как в теории локальных элементов, повидимому, недостаточно учитывается тот факт, что соответствующее уравнение используется при таких значениях омического падения потенциала в микроэлементе, когда кинетический вес процесса электропроводности еще настолько мал по отношению к кинетическому весу электродных процессов, что использование этого уравнения является нецелесообразным, даже если не учитывать влияния процесса диффузии.

Дополняя соответствующие выводы соображениями о связи между процессами диффузии и электропроводности, обоснованными в работе Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина, можно прийти к выводам, которые вряд ли могут оспариваться.

Таким образом, нашей основной задачей является попытка оценить кинетический вес процесса электропроводности по отношению к кинетическому весу электродных процессов в системе процессов, протекающих в микроэлементе. Вопрос о наложении влияния процесса диффузии будет учтен дополнительно.

Однако и в такой форме количественная оценка кинетического веса процесса электропроводности включает в себе существенные трудности, которые определяются следующими положениями:

- а) сложностью системы процессов (три процесса, если кинетический вес процесса диффузии условно принят равным нулю);
- б) недостаточностью наших знаний о структуре микроэлемента и особенностях этой структуры.

Чтобы обойти затруднения, связанные с первым положением, мы ограничимся попыткой более детальной оценки кинетического веса процесса электропроводности для случая, когда соизмеримыми являются только кинетический вес этого процесса и катодного процесса выделения водорода, кинетический же вес анодного процесса и процесса диффузии могут быть приняты практически равным нулю. Допущение малой величины для кинетического веса процесса диффузии может быть обосновано, как временное условное положение, оправдываемое оговоренной постановкой вопроса. Принимая кинетический вес анодного процесса практически равным нулю, мы исходим из следующих соображений.

Следует думать, что при растворении металлов величина перенапряжения для процесса выделения водорода должна быть, как правило, велика. Явление анодной поляризации для процесса выхода ионов металла в раствор менее характерно. Поэтому допустимо, что в некоторых случаях анодная поляризация сможет быть практически принятой равной нулю. В тех случаях, когда имеет место существенная анодная поляризация, наличие последней может быть качественно учтено как поправка, которая будет направлена в сторону уменьшения кинетического веса процесса электропроводности. Таким образом, оценивая кинетический вес процесса электропроводности только по отношению к кинетическому весу катодного процесса, мы рассматриваем вопрос в наиболее благоприятных для уравнивания теории локальных элементов условиях.

Значительно большие затруднения для нашей задачи вытекают из особенностей строения микроэлемента. Ни более существенным в данном случае является тот факт, что катод и анод микроэлемента нельзя считать расположенными в параллельных плоскостях. В последнее время обычно принимается, что катод микроэлемента расположен в плоскости основного металла, являющейся анодом.* При этом условии количественная характеристика кинетического веса процесса электропроводности для любых значений омического падения потенциала в микроэlemente вряд ли возможна. Поэтому общее выражение, позволяющее охарактеризовать кинетический вес процесса электропроводности в зависимости от величины омического падения потенциала, будет нами выведено для случая макроскопического элемента с катодом и анодом, расположенными в параллельных плоскостях, общее при условии, что плотность тока и величина омического падения потенциала могут считаться одинаковыми для всей поверхности катода. Согласно изложенному, явления анодной концентрационной поляризации считаются также исключенным.

Указанное выражение позволит нам более конкретно представить себе общую картину зависимости кинетического веса процессов электропроводности и катодного процесса от величины омического падения потенциала в коротко замкнутом гальваническом элементе. Возможно, что эти представления могут оказаться небезинтересными и для случая макроскопического элемента, где все оговоренные условия могут быть реализованы.

При переходе к микроэлементу мы сможем воспользоваться этим выражением только для относительно малых значений омического падения потен-

* Это положение, собственно говоря, так же не вполне точно, так как при растворении металла примесь должна несколько выдаваться над поверхностью основного металла.

цизла, однако, как будет видно из дальнейшего, именно этот случай является для нас наиболее интересным. Наконец, оговорим еще, что в наших выводах мы предполагаем исключенным присутствие в растворе окислителей и защитных пленок на поверхности металла.

О коэффициентах влияния параметров в уравнениях скоростей катодного процесса и процесса электропроводности

а) Об индивидуальных уравнениях скоростей катодного процесса и процесса электропроводности

Для характеристики кинетического веса катодного процесса выделения водорода и процесса электропроводности мы воспользуемся методом, рассмотренным в указанных работах автора „О кинетическом весе процесса в системе“ и т. д. [8, 9] В первую очередь оговорим те уравнения, которые мы примем для выражения скоростей каждого из этих процессов. В целях данной работы мы можем принять в качестве исходного выражения для скорости катодного процесса уравнение Фольмера:

$$v_k = k_1 [H^+] \exp\left(-\frac{\varphi_k}{b}\right) - k_2 \exp\left(\frac{\varphi_k}{b}\right). \quad (1)$$

В уравнении (1) v_k — нормальная слагающая плотности тока на катоде. Скорость катодного процесса может быть выражена и в других единицах (при условии соответствующего изменения коэффициентов). Первый член в уравнении (1) выражает скорость прямого процесса разряда водородных ионов, второй — скорость обратного процесса перехода ионов водорода в раствор; $b = \frac{2RT}{F}$. Для удобства дальнейшего изложения мы несколько преобразуем уравнение (1). В первую очередь условимся, что потенциалы катодных и анодных участков φ_k и φ_A мы будем считать измеренными по отношению к равновесному потенциалу водородного электрода в данном растворе, но взятыми с обратным знаком. При этом условии, потенциал катода φ_k имеет знак, противоположный знаку φ_A в уравнении (1), вместе с тем он непосредственно равен величине перенапряжения водорода на катоде при данной плотности тока. Эту величину мы обозначим $\Delta\varphi_k$.

Нормальные потенциалы металлов, стоящих по ряду напряжения выше водорода, при указанном выборе знака потенциала положительны.

Уравнение (1) мы можем теперь переписать в виде:

$$v_k = A_1 \exp\left(-\frac{(\Delta\varphi)}{b}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_k}{b}\right). \quad (2)$$

Концентрация $[H^+]$ введена в A_1 . В условиях равновесия $\Delta\varphi_k = 0$ и $V_k = 0$, откуда $A_1 = A_2 = A$ и, следовательно,

$$v_{k,1} = A \cdot \left[\exp\left(-\frac{\Delta\varphi_k}{b}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_k}{b}\right) \right]. \quad (2b)$$

Как было указано еще Фольмером, при значениях $\Delta\varphi_k > 0.05$ вторым членом в уравнении (2) можно пренебречь. Для этого случая получаем:

$$v_k = A \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_k}{b}\right). \quad (3)$$

В качестве выражения для скорости процесса переноса ионов путем электропроводности между анодом и катодом мы примем уравнение:

$$v_o = \frac{\varphi - \Delta\varphi_k}{r} = k_o (\varphi_A - \Delta\varphi_k) = k_o \Delta\varphi_o. \quad (4)$$

Это уравнение отвечает закону Ома. Величина v_0 , также как и v_k , должна быть отнесена к единице поверхности катода, поэтому под r в уравнении (4) мы должны понимать внутреннее сопротивление элемента, умноженное на поверхность катода. При этом условии для элемента оговоренного выше типа мы имеем при стационарном режиме равенство $v_k = v_0$. В теории локальных элементов уравнение такого типа используется для выражения силы тока в микроэлементе (см., например, работу Страуманиса [6]), однако в этом случае под r понимается просто внутреннее сопротивление микроэлемента.

В уравнении (4): $k_0 = \frac{1}{r}$ и $\Delta\varphi_0 = (\varphi_A - \Delta\varphi_k)$ равно омическому изменению потенциала в элементе, рассматриваемому в направлении от катода к аноду. Наконец, укажем еще, что, согласно принятому нами условию, нулевой величины для кинетического веса анодного процесса, мы должны принять поляризацию анода равной нулю, а сам анодный потенциал равновесным. Этот потенциал мы будем в дальнейшем обозначать через φ_A^0 .

б) Общая характеристика коэффициентов влияния параметров в системе катодный процесс — процесс электропроводности

В указанных работах о кинетическом весе процесса [8, 9] нами были рассмотрены три коэффициента, характеризующие кинетический вес процесса.*

В целях данной работы мы можем ограничиться характеристикой кинетического веса интересующих нас процессов с точки зрения одного из этих коэффициентов, а именно — коэффициента влияния параметров η . Напомним, что согласно определению:**

$$\eta = \frac{\Delta v}{\Delta V},$$

где ΔV — абсолютная величина приращения скорости, рассчитанная из уравнения скорости данного процесса, как функция заданного изменения индивидуального параметра в этом уравнении; Δv — абсолютная величина фактического приращения скорости системы, происшедшего в результате указанного изменения индивидуального параметра. Если кинетические веса процессов соизмеримы, то $\eta < 1$ и $\Delta v < \Delta V$. Это неравенство определяется дополнительным изменением общего регулирующего параметра в уравнениях скоростей обоих процессов, происходящего в таком направлении, которое уменьшает приращение скорости, вызванное изменением индивидуального параметра.

Если обозначить $\eta \cdot 100 = \eta\%$, то $100 - \eta\%$ выражает насколько процентов будет снижено фактическое приращение скорости системы, по отношению к приращению, рассчитанному из индивидуального уравнения скорости данного процесса без учета изменения регулирующего параметра. Для более конкретного представления о коэффициенте влияния параметров в данной системе процессов рассмотрим схему, изображенную на рис. 1. Эта схема аналогична схемам общего типа, которые использовались нами в указанных работах о кинетическом весе процесса. Нетрудно убедиться, что в системе уравнений (2) — (4) роль регулирующего параметра играет величина $\Delta\varphi_k$. Соответственно этому

* Во избежание недоразумений укажем, что в данной работе нами используются термины, оговоренные в работе [9], соответственно чему термин процесс, определяющий кинетику, эквивалентен термину процесс, лимитирующий скорость. Термин процесс с малым (нулевым) кинетическим весом соответствует процессу, не оказывающему заметного влияния на кинетику системы, в обычных представлениях очень быстро протекающему (мгновенному) процессу. Нецелесообразность использования терминов, связывающих понятие о кинетическом весе процесса со скоростью процесса, оговаривается в указанной работе [9].

** См. [8] на стр. (1156) уравнение (2).

на схеме (рис. 1) по оси абсцисс отложены значения $\Delta\varphi_k$, по оси ординат — значения v_k и v_s . Начало координат отвечает равновесному потенциалу для катодного процесса ($\Delta\varphi_k = 0$). Значение φ_A^0 на этой схеме принято равным 0.2 V (такой выбор значения φ_A^0 определяется соображениями удобства для графического изображения). Кривая v_k выражает зависимость скорости катодного процесса от $\Delta\varphi_k$ при заданном значении остальных параметров в уравнении (2).

Прямые v_s выражают зависимость скорости процесса переноса ионов путем электропроводности от $\Delta\varphi_k$ при заданном значении k_s и φ_A^0 . Прямые v_s, v_s', v_s'', v_s''' отвечают различным значениям k_s . При $\Delta\varphi_k = 0$; $\Delta\varphi_s = \varphi_A^0$ скорость $v_k = 0$, а v_s достигает оптимального значения $v_{s \max}$, которое может иметь скорость этого процесса при заданном значении k_s и φ_A^0 . При $\Delta\varphi_k = \varphi_A^0$, $\Delta\varphi_s = 0$; в этом случае $v_s = 0$, $v_k = v_{k \max}$.

Здесь скорость катодного процесса достигает наибольшего, возможного для нее, значения при данном ходе кривой v_k и данном значении φ_A^0 .

Соответствующий заданным условиям стационарный режим определяется точкою пересечения кривой v_k и соответствующей прямой v_s . Допустим теперь, что наши процессы протекают при стационарном режиме,

отвечающем точке α ; $\Delta\varphi_k = 1.3$ V; $\Delta\varphi_s = 0.7$ V. Теперь допустим, что сопротивление микроэлемента уменьшается в два раза; следовательно k_s увеличивается вдвое, прямая v_s перемещается в положение пунктирной прямой v_s' . Если бы кинетический вес катодного процесса был равен нулю, то мы могли бы рассчитать результирующее приращение скорости нашей системы процессов по уравнению:

$$v_s = k_s (\varphi_A^0 - \Delta\varphi_k),$$

приняв $\Delta\varphi_k$ постоянным. Новая скорость отвечала бы в этом случае на рис. 1 точке (β) и была бы вдвое больше скорости в точке α . Однако при данных значениях $\Delta\varphi_k$ и $\Delta\varphi_s$ кинетический вес катодного процесса примерно равен кинетическому весу процесса электропроводности, поэтому необходимое для выравнивания скоростей изменение величины $\Delta\varphi_k$ существенно скажется на результирующем приращении скоростей обоих процессов. Действительно, из схемы рис. 1 непосредственно видно, что новый стационарный режим будет отвечать точке γ , а не β . При переходе к режиму γ величина $\Delta\varphi_k$ изменится от 1.3 V до 1.5 V, а $\Delta\varphi_s$ соответственно уменьшится от значения 0.07 V до значения 0.05 V. Благодаря этому увеличению $\Delta\varphi_k$ и уменьшению $\Delta\varphi_s$ результирующее изменение скорости нашей системы процессов, при переходе от режима α к режиму γ , вызванному увеличением вдвое величины k_s , составляет всего 44% от того, которое имело бы место при $\Delta\varphi_k = \text{const}$. (Разность между скоростями в точках α и γ составляет 44% от разности скорости в точках α и β). Таким образом, средний коэффициент влияния параметров в данном случае равен 44%. Из рис. 2 непосредственно видно, что, рассматривая аналогичный переход нашей системы процессов от одного стационарного режима к другому, вызванный также увеличением k_s вдвое, но происходящий в области меньших значений $\Delta\varphi_s$ (на схеме рис. 1) находим, что этот пере-

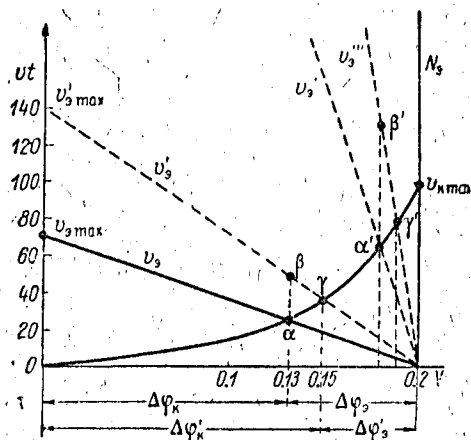


Рис. 1.

ход описывается треугольником α' , β' , γ' , мы получили бы для η_0^0 значительно меньшую величину. Нетрудно представить себе, что в предельном случае, отвечающем совпадению прямой v_0 с нормалью N_0 при $\Delta\varphi_0 \rightarrow 0$, коэффициент влияния параметров η_0^0 будет равен нулю. Обратно допустив, что k_0 конечно, а кривая v_k имеет очень крутой ход, совпадая в пределе с осью ординат, мы получили бы стационарный режим при $\Delta\varphi_k \rightarrow 0$ и $\Delta\varphi_0 = \varphi_A^0$; например, стационарный режим в точке $v_{0 \max}$. В этом случае, при увеличении k_0 вдвое наша система перешла бы к стационарному режиму в точке $v_{0 \max}$, и η_0^0 было бы равно 100%. Совершенно аналогично, что переход нашей системы процессов от одного стационарного режима к другому происходит за счет изменения какого-либо индивидуального параметра в уравнении скорости v_k (что графически выразилось бы в изменении хода кривой v_k), мы пришли бы к выводу, что при $\Delta\varphi_0 = \varphi_A^0$; $\eta_k^0 = 0$; при $\Delta\varphi_0 \sim 0.05$ В, $\eta_k^0 \sim 50\%$ и при $\Delta\varphi_0 = 0$, $\eta_k^0 = 100\%$.

Таким образом, мы можем сделать вывод, что значение коэффициентов влияния параметров η_k^0 и η_0^0 может быть связано с величиной $\Delta\varphi_0$, причем коэффициент влияния параметров катодного процесса η_k^0 увеличивается с уменьшением $\Delta\varphi_0$, меняясь от значения $\eta_k^0 = 0$ при $\Delta\varphi_0 = \varphi_A^0$ и $\Delta\varphi_k = 0$ до значения $\eta_k^0 = 100\%$ при $\Delta\varphi_0 = 0$ и $\Delta\varphi_k = \varphi_A^0$, а коэффициент η_0^0 , наоборот, растет с увеличением величины $\Delta\varphi_0$, меняясь от значения $\eta_0^0 = 0$ при $\Delta\varphi_0 = 0$ до значения $\eta_0^0 = 100\%$ при $\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_A^0$ и $\Delta\varphi_k = 0$.

В данной работе нас интересует, однако, получение возможно конкретной характеристики связи между величиной $\Delta\varphi_0$ и кинетическим весом процесса электропроводности. С этой целью нам придется перейти к рассмотрению дифференциального коэффициента влияния параметров интересующих нас процессов.

с) О дифференциальном коэффициенте влияния параметров в системе: катодный процесс — процесс электропроводности

Как было показано в нашем первом сообщении „О кинетическом весе процесса“ [8], при данном стационарном режиме, заданным является не средний, а дифференциальный коэффициент влияния параметров, являющийся предельным значением среднего коэффициента для случая бесконечно малого изменения стационарного режима. Согласно тому же сообщению [8], уравнение (15), (стр. 1165), дифференциальный коэффициент влияния параметров процесса выражается в общем случае уравнением:

$$\eta_A = \frac{1}{1 + i_B/i_A} = \frac{1}{1 + v_A/v_B} \quad (6a)$$

$$\eta_B = \frac{1}{1 + i_A/i_B} = \frac{1}{1 + v_B/v_A} \quad (6b)$$

где η_A и η_B — дифференциальные коэффициенты влияния параметров двух последовательно протекающих процессов А и В; i_A и i_B — дифференциальные инертности этих процессов, при заданном стационарном режиме; v_A и v_B , отвечающие тому же стационарному режиму, — абсолютные значения частных производных скоростей процессов А и В по общему регулирующему параметру Z . $i_A = \frac{1}{v_A}$; $i_B = \frac{1}{v_B}$.

В нашем случае для частной производной скорости катодного процесса по $\Delta\varphi_k$, согласно уравнению (6b), имеем:

$$v_{\kappa} = \frac{A}{b} \left[\exp\left(\frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{b}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{b}\right) \right]. \quad (7)$$

Для производной v_a , согласно уравнению (4), имеем:

$$v_a = k_a.$$

При стационарном режиме скорость $v_a = v_{\kappa}$, откуда:

$$v_a = k_a = \frac{A \left[\exp\left(\frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{b}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{b}\right) \right]}{\Delta\varphi_a}. \quad (8)$$

На основании (6), (7) и (8) получаем:

$$\eta_{\kappa} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\varphi_a}{b} \cdot \frac{\left[\exp\left(\frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{b}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{b}\right) \right]}{\left[\exp\left(\frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{b}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{b}\right) \right]}}. \quad (9)$$

Обозначая множитель в скобках через B , получим:

$$\eta_{\kappa} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\varphi_a}{b} B}. \quad (10a)$$

$$\eta_a = \frac{1}{1 + \frac{b}{\Delta\varphi_a} \cdot \frac{1}{B}}. \quad (10b)$$

Уравнения (9) и 10 могут быть существенным образом упрощены. При возрастании $\Delta\varphi_{\kappa}$, B стремится к единице. Выражение для η_{κ} и η_a получаются в этом случае очень простыми:

$$\eta_{\kappa} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\varphi_a}{b}}. \quad (11a)$$

$$\eta_a = \frac{1}{1 + \frac{b}{\Delta\varphi_a}}. \quad (11b)$$

Для нас важно, что практически величина B становится близкой к единице уже при относительно малых значениях $\Delta\varphi_{\kappa}$. Так, при $\Delta\varphi_{\kappa} = 0.1$, $B = 1.04$; при $\Delta\varphi_{\kappa} = 0.07$ $B \sim 1.1$; при $\Delta\varphi_{\kappa} = 0.05$, $B \sim 1.3$.

Таким образом, для ориентировочных расчетов величин η мы можем пользоваться уравнениями (11) до значений $\Delta\varphi_{\kappa} \lesssim 0.05$ V. * Поскольку нас в конечном итоге будет интересовать случай микроэлемента, то можно отметить, что в случае микроэлемента мы, повидимому, практически всегда можем считать $\Delta\varphi_{\kappa} > 0.05$. Все же для общности можно указать, что при малых значениях $\Delta\varphi_{\kappa} < 0.05$ V вместо уравнения (9) также может быть дано более простое, приближенное выражение, которое имеет известный интерес.

Разлагая входящие в величину B показательные функции в ряд и ограничиваясь двумя первыми членами, получим:

* Т. е. до тех значений $\Delta\varphi_{\kappa}$, при которых, обычно, считается возможным пренебрегать вторым членом в уравнении Фольмера. Уравнения (11) могут быть выведены непосредственно, если получить выражение для v_{κ} из уравнения (3).

$$B = \left[\frac{\left(1 + \frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{b}\right) + \left(1 - \frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{b}\right)}{\left(1 + \frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{b}\right) - \left(1 - \frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{b}\right)} \right] = \frac{b}{\Delta\varphi_{\kappa}}.$$

Подставляя это значение B в уравнение (10), получим:

$$\eta_{\kappa} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{\Delta\varphi_{\alpha}}}; \quad (12a)$$

$$\eta_{\alpha} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{\Delta\varphi_{\alpha}}}. \quad (12b)$$

Таким образом, практически можно считать, что при $\Delta\varphi_{\kappa} > 0.05$ V значения коэффициентов η_{α} и η_{κ} определяется одной величиной омического падения потенциала $\Delta\varphi_{\alpha}$. При $\Delta\varphi_{\kappa} < 0.05$ V эти коэффициенты зависят уже и от величины $\Delta\varphi_{\kappa}$. Так как: $\Delta\varphi_{\kappa} = \varphi_{\Lambda} - \Delta\varphi_{\alpha}$, то можно также сказать, что уравнения (11) практически применимы до тех пор, пока $\varphi_{\Lambda} - \Delta\varphi_{\alpha} > 0.05$ V, и

тем точнее, чем эта разность больше и только при значениях $\Delta\varphi_{\alpha}$, близких к $\varphi_{\Lambda}^{\circ}$, коэффициенты η должны уже рассчитываться по уравнениям (12). Можно отметить, что при $\Delta\varphi_{\kappa} = 0.05$ V, уравнения (11) и (12) совпадают, причем оба дают только ориентировочное значение для коэффициентов η .

В таблице даны численные значения коэффициентов $\eta_{\alpha} \cdot 100 = \eta_{\alpha}^{\%}$ и $\eta_{\kappa} \cdot 100 = \eta_{\kappa}^{\%}$ для различных значений $\Delta\varphi_{\alpha}$. В столбцах 2 и 3,

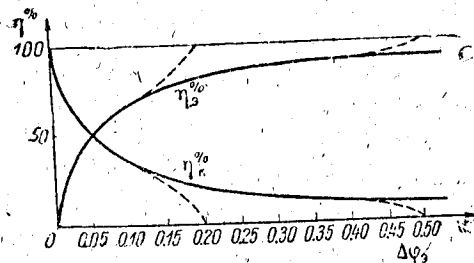


Рис. 2.

$\eta_{\kappa}^{\%}$ и $\eta_{\kappa}^{\%}$ рассчитаны в предположении, что условие $\Delta\varphi_{\kappa} \gg 0.05$ V сохраняется при всех значениях $\Delta\varphi_{\alpha}$. В столбцах 4 и 5 даны значения коэффициента $\eta_{\kappa}^{\%}$ для частного случая $\varphi_{\Lambda}^{\circ} = 0.2$ V; причем данные в столбце 4 рассчитаны по полному уравнению (9), а данные в столбце 5 по уравнению (12).

Графическое изображение зависимости коэффициентов $\eta_{\kappa}^{\%}$ и $\eta_{\alpha}^{\%}$ от $\Delta\varphi_{\alpha}$ дано на рис. 2. Из этого рисунка мы видим, что если считать условие $\Delta\varphi_{\kappa} \gg 0.05$ V выполненным для всех значений $\Delta\varphi_{\alpha}$, то зависимость $\eta_{\alpha}^{\%}$ и $\eta_{\kappa}^{\%}$ от $\Delta\varphi_{\alpha}$ выражается кривыми, асимптотически приближающимися к оси абсцисс (кривая $\eta_{\kappa}^{\%}$) или к горизонтали на уровне 100% в случае кривой $\eta_{\alpha}^{\%}$. Если же значение $\varphi_{\Lambda}^{\circ}$ задано, например $\varphi_{\Lambda}^{\circ} = 0.2 - 0.5$ V, то при приближении величины $\Delta\varphi_{\alpha}$ к этим значениям $\varphi_{\Lambda}^{\circ}$ кривые $\eta^{\%}$ резко загибают, как показано на рис. 2 пунктиром.

Данные таблицы и рис. 2 показывают, что при $\Delta\varphi_{\alpha} = 0$, $\eta_{\alpha}^{\%} = 100\%$, $\eta_{\kappa}^{\%} = 0$; при возрастании $\Delta\varphi_{\alpha}$ $\eta_{\kappa}^{\%}$ убывает, $\eta_{\alpha}^{\%}$ растет. При $\Delta\varphi_{\alpha} = 0.05$ V, $\eta_{\kappa}^{\%} = \eta_{\alpha}^{\%} = 50\%$; при $\Delta\varphi_{\alpha} > 0.05$ V, $\eta_{\alpha}^{\%}$ становится больше $\eta_{\kappa}^{\%}$.

О выборе уравнения для характеристики закономерностей, определяющих силу тока в гальваническом элементе, в зависимости от значения величины $\Delta\varphi_{\alpha}$.

Пользуясь полученными нами соотношениями между коэффициентами η и величиной $\Delta\varphi_{\alpha}$, мы можем попытаться оценить, при каких значениях $\Delta\varphi_{\alpha}$ целесообразным является использование для трактовки закономерностей, опреде-

1	2	3	4	5
$\Delta\varphi$	$\eta_{\kappa}^{\%}$	$\eta_{\text{с}}^{\%}$	$\varphi_{\text{с}}^{\%}$	$\eta_{\text{с}}^{\%}$
	100	0	0	—
0.001	98	2	2	—
0.005	91	9	9	—
0.01	84	16	16	—
0.02	72	28	28	—
0.03	63	37	37	—
0.05	50	50	50	—
0.06	47	53	53	—
0.08	39	61	61	—
0.10	34	66	68	—
0.15	25	75	80	75
0.16	24	76	83	80
0.17	23	77	86/85	
0.18	22	78	90	90
0.20	20	80	100	100
0.40	11	89		
1.00	5	95		
∞	0	100		

ляющих силу тока в гальваническом элементе, уравнения скорости процесса электропроводности и при каких значениях $\Delta\varphi$, уравнения скорости катодного процесса. При этом мы рассмотрим этот вопрос сначала для случая, оговоренного выше, макроскопического коротко замкнутого элемента с плоскопараллельными электродами, работающего без заметной анодной и концентрационной поляризации, так как в этом случае полученные нами для $\eta_{\kappa}^{\%}$ и $\eta_{\text{с}}^{\%}$ выражения применимы непосредственно. В дальнейшем мы постараемся учесть те изменения и ограничения в выводах, которые необходимо сделать при переходе к микроэлементу.

Для большей четкости оговорим следующие элементарные положения.

1. Индивидуальное уравнение скорости процесса, образующего одно из звеньев сложного процесса, остается правильным и в том случае когда данный процесс не является определяющим кинетику системы, но индивидуальное уравнение является в этом случае неполноценным в том отношении, что, пользуясь им, мы всегда будем вынуждены учитывать дополнительные изменения регулирующего параметра. Эти изменения будут иметь тем большее значение, чем меньше коэффициент влияния параметров данного процесса.

2. Уравнение скорости процесса, определяющего кинетику системы, является полноценным ($\eta^{\%} = 100\%$).

3. Если в системе последовательно протекающих процессов имеются два или более процесса с соизмеримым кинетическим весом, то полноценное уравнение может быть (в принципе) получено путем совместного решения соответствующих индивидуальных уравнений и вывода общего уравнения, не содержащего в себе параметров, зависящих от скорости.

4. Если вывод такого уравнения почему-либо невозможен, то не полноценным, но наиболее целесообразным выражением для скорости сложного процесса мы будем считать индивидуальное уравнение скорости процесса, обладающего наибольшим кинетическим весом.

Для удобства выпишем индивидуальные уравнения скоростей рассматриваемых нами процессов:

$$v_{\kappa} = A \exp\left(\frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{b}\right); \quad (13a)$$

или

$$v_k = B \exp\left(\frac{\varphi_{\Lambda}^0 - \Delta\varphi_3}{b}\right) \quad (13b);$$

$$v_3 = k_3(\varphi_{\Lambda}^0 - \Delta\varphi_k) \quad (14a)$$

или

$$v_3 = k_3 \Delta\varphi_3. \quad (14b)$$

Отметим, что в системе уравнений (13a) и (14a) регулирующим параметром является величина $\Delta\varphi_k$, а в системе уравнений (13b) и (14b) таким параметром является $\Delta\varphi_3$. Исключение регулирующего параметра как $\Delta\varphi_k$, так и $\Delta\varphi_3$ в данной системе уравнений в общем случае невозможно.

Вместе с тем, согласно данным таблицы, уравнения (13) являются полноценными только при условии $\Delta\varphi_3 = 0$ или, что то же, $\Delta\varphi_k = \varphi_{\Lambda}^0$, а уравнения (14) при условии $\Delta\varphi_k = 0$, $\Delta\varphi_3 = \varphi_{\Lambda}^0$. Этот вывод мы можем, однако, смягчить, если учтем реальные условия опыта. Действительно если ΔV — приращение скорости, рассчитанное из индивидуального уравнения скорости данного процесса без учета изменения регулирующего параметра, а Δv — соответствующее фактическое изменение скорости системы, то выраженная в процентах ошибка при расчете приращения скорости, которую мы сделаем, рассчитывая ее по индивидуальному уравнению без учета изменения регулирующего параметра, т. е. считая это уравнение полноценным, будет равна:

$$\Delta\% = \frac{\Delta V - \Delta v}{\Delta v} \cdot 100 = \frac{\Delta V - \Delta V \eta}{\Delta V \cdot \eta} \cdot 100 = \frac{100 - \eta\%}{\eta}. \quad (15)$$

Теперь очевидно, что если величина $\Delta\%$ лежит в пределах экспериментальной погрешности опыта, то мы можем считать величину $\Delta\%$ практически равной нулю, а следовательно, $\eta\%$ равным 100% , а соответствующее уравнение практически полноценным. Погрешность опыта может быть, конечно, различной. В данном случае мы должны иметь в виду, что в конечном итоге нас интересует микроэлемент на поверхности растворяющегося металла, поэтому для нас удобно ориентироваться на погрешность, имеющую место при определении скоростей растворения металлов.

Погрешность опыта при определении скоростей растворения металлов, обычно, довольно велика; конечно, она также может варьировать, но все же в качестве средней величины можно принять 10% , а иногда и больше. Приняв, ориентировочно, погрешность $\sim 10\%$, мы можем, на основании данных таблицы дать следующую характеристику уравнениям (13) и (14).

В интервале значений $\Delta\varphi_3$ между $0 \leq \Delta\varphi_3 \leq 0.005$ V коэффициент $\eta_k^{\%}$ может быть практически принят равным 100% , а уравнение скорости катодного процесса может считаться практически полноценным. Причем, пользуясь уравнением (13 b), мы можем в данном интервале значений $\Delta\varphi_3$ не только пренебречь изменениями величины $\Delta\varphi_3$, но и вообще откинуть эту величину в указанном уравнении. При значениях $\Delta\varphi_3$, лежащих между $0.005 < \Delta\varphi_3 < 0.05$ V, уравнение скорости катодного процесса становится уже неполноценным, но все же это уравнение соответствует процессу с доминирующим кинетическим весом.

Наблюдаемые для силы тока в элементе закономерности, качественно должны носить здесь характер сглаженных сравнительно с теми, которые получатся согласно уравнениям (13), если пользоваться этими уравнениями, игнорируя изменениями регулирующего параметра. При этом следует учитывать, что изменения регулирующего параметра в уравнениях (13) могут в данном интервале значений $\Delta\varphi_3$ вызвать уменьшение изменения силы тока на $10-50\%$ от величины, рассчитанной без учета изменения регулирующего параметра. Изменения же регулирующего параметра в уравнениях (14) в этом

интервале значений $\Delta\varphi_s$ могут вызвать уменьшения силы тока на величину от 50 до 90% от рассчитанной без учета изменения этого параметра, а при $\Delta\varphi_s < 0.005$ V на величину $\sim 100\%$. Отсюда очевидно, что в данном интервале значений $\Delta\varphi_s$ в качестве основного уравнения для трактовки наблюдаемых для силы тока в элементе закономерностей следует принять уравнение скорости катодного процесса (13).

Здесь уместно оговорить, что неполноценность индивидуального уравнения может быть компенсирована путем экспериментального определения величины регулирующего параметра. В случае микроскопического элемента подобная компенсация возможна путем измерения катодного потенциала или величины $\Delta\varphi_s$, что конечно, следует учитывать. Однако даже в этом случае при малых значениях $\Delta\varphi_s$ для понимания физического смысла наблюдаемых для силы тока закономерностей, очевидно, удобнее исходить из уравнения скорости катодного процесса. Уравнение же скорости процесса электропроводности учитывать как подсобное.*

При значениях $\Delta\varphi_s > 0.05$ V, $\eta_k^{\circ} < 50\%$, $\eta_s^{\circ} > 50\%$. Таким образом при значениях $\Delta\varphi_s > 0.05$ V использование уравнения скорости процесса электропроводности в качестве основного уравнения является целесообразным, но необходимо иметь в виду, что и здесь при $\Delta\varphi_s \sim 0.05$ V это уравнение еще далеко неполноценно. Изменение регулирующего параметра $\Delta\varphi_k$ или $\Delta\varphi_s$ в уравнениях (14a) и (14b) должно вызывать при $\Delta\varphi_s \sim 0.05$ V уменьшение изменения силы тока на величину $\sim 50\%$.

При дальнейшем увеличении $\Delta\varphi_s$ влияние изменения регулирующего параметра будет убывать. При $\Delta\varphi_s > 0.4$ V, согласно данным таблицы и принятой нами погрешности опыта, уравнение скорости v_s может считаться практически полноценным. Условие $\Delta\varphi_s > 0.4$ V может иметь место только если и $\varphi_A^{\circ} > 0.4$ V. Если $\varphi_A^{\circ} < 0.4$ V, то условие практической полноценности уравнения скорости v_s может быть написано в виде: $\frac{\Delta\varphi_k}{\Delta\varphi_s} < 0.1$. (Согласно уравнению (12 b), при той же погрешности $\sim 10\%$).

О применимости уравнения теории локальных элементов для выражения скорости активированного примесями растворения металлов в кислотах

Постараемся теперь учесть, в какой мере рассмотренные нами соотношения между коэффициентами η° и величиною $\Delta\varphi_s$ могут быть перенесены на случай микроэлемента. В случае микроэлемента мы должны учитывать

* Можно еще отметить, что для интервала значений $\Delta\varphi_s$ от 0 до 0.05 V можно вывести и общее приближенное уравнение. В этом интервале значений $\Delta\varphi_s$, скорость v_k может быть приближенно (с погрешностью до $\sim 10\%$) выражена как:

$$v_k = \left(1 - \frac{\Delta\varphi_s}{1.5b}\right) \cdot A \cdot \exp\left(\frac{\varphi_A^{\circ}}{b}\right).$$

Полагая для стационарного режима $v_k = v_s$ на основании этого уравнения и уравнения (14b), легко получить:

$$\Delta\varphi_s = \frac{1.5bv_{k\max}}{1.5bk_s + v_{k\max}}.$$

где $v_{k\max} = A \exp\left(\frac{\varphi_A^{\circ}}{b}\right)$. Подставляя это значение для $\Delta\varphi_s$ в уравнение (14b) получим:

$$v = \frac{1.5bk_s \cdot v_{k\max}}{1.5bk_s + v_{k\max}}.$$

следующие характерные для него особенности: 1) малые размеры, 2) расположение катода и анода в одной плоскости.

Для дальнейших выводов мы воспользуемся типом микроэлемента, оговоренным в указанной уже работе Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина „Омическое сопротивление локальных элементов при растворении металлов“ [10], т. е. мы будем считать, что микроэлемент имеет форму плоского диска, расположенного в плоскости основного металла. Анодную поляризацию, как и ранее, мы примем практически равной нулю. При этих условиях, как показано в той же работе [10], величина $\Delta\varphi$ будет иметь максимальное значение для центра микроэлектрода ($\Delta\varphi_{\max}$ убывая до нуля на краю микроэлектрода. Плотность же тока, согласно уравнению (13b), будет в общем случае иметь в центре микроэлектрода минимальное значение, а на краю максимальное.

При малом значении $\Delta\varphi_{\max} \ll b$, как то видно из того же уравнения (13b), плотность тока может быть принята практически одинаковой для всей поверхности микроэлектрода. Соответствующая этому случаю зависимость величины $\Delta\varphi$ и нормальной составляющей плотности тока v_k от расстояния $\frac{r}{r_0}$

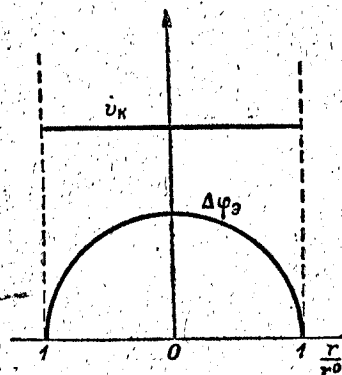


Рис. 3.

данной точки [на поверхности микроэлектрода от центра микроэлектрода выражается, согласно той же работе Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина, кривой $\Delta\varphi$ и горизонталью v_k , изображенными на рис. 3. Если условие $\Delta\varphi_{\max} \ll b$ уже не может считаться строго соблюденным, прямая v_k должна начать загибаться вверх при приближении к краю микроэлектрода. При этом может несколько исказиться и ход кривой $\Delta\varphi$. Обозначим теперь через $\Delta\varphi_{\text{эф}}$ то эффективное значение $\Delta\varphi$, которое должно быть подставлено в уравнение (11), чтобы значения η_k^0 и η_0^0 имели правильное для случая микроэлемента значение.

В первую очередь отметим, что при малых значениях $\Delta\varphi_{\max}$ мы могли бы без особого ущерба для наших ориентировочных расчетов положить просто $\Delta\varphi_{\text{эф}} = \Delta\varphi_{\max}$. Все же для нас небезинтересно представить себе соотношение между этими величинами несколько более конкретно. Величина $\Delta\varphi_{\text{эф}}$ должна быть, конечно, меньше $\Delta\varphi_{\max}$, но можно показать, что $\Delta\varphi_{\text{эф}}$ должно быть несколько меньше не только $\Delta\varphi_{\max}$, но и среднего значения $\Delta\varphi$, которое мы обозначим $\Delta\varphi_{\text{ср}}$. В пояснение этого представим себе, что мы провели на поверхности микроэлектрода ряд concentрических окружностей с общим центром в центре микроэлектрода. Поверхность микроэлектрода разобьется этим путем на ряд поясов, ширину которых мы примем одинаковой и равной $\Delta r = \frac{r_0}{n}$, где r_0 — радиус микроэлектрода, а n — число поясов. При достаточно большом значении n мы можем положить $\Delta\varphi_{\text{ср}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta\varphi_i$ где $\Delta\varphi_i$ — значение $\Delta\varphi$, соответствующее данному поясу (i), (значение i равно порядковому номеру пояса, считая от центра. Для центрального круга $i = 1$). То же значение $\Delta\varphi_{\text{эф}}$ можно, очевидно, получить, и положив $\Delta\varphi_{\text{ср}}$ равным величине площади, заключенной между осями координат и кривой $\Delta\varphi(r)$ на рис. 3. Соответствующее значение $\Delta\varphi_{\text{ср}}$ получается равным: $\Delta\varphi_{\text{ср}} = 0.75 \Delta\varphi_{\max}$. Величина $\Delta\varphi_{\text{эф}}$ должна быть еще несколько меньше $\Delta\varphi_{\text{ср}}$, так как при подсчете величины $\Delta\varphi_{\text{эф}}$ мы должны еще учесть, что количество выделенного водорода для различных поясов будет различно, причем большее количество водорода будет выделяться на поясах, расположенных ближе к краю микроэлектрода. Поэтому малым значениям $\Delta\varphi$ должен быть приписан больший вес. Примем, что вес данного значения $\Delta\varphi$ может быть положен пропорциональным количеству водорода, выделенному на

соответствующем поясе (количество водорода, выделяющееся на центральном круге с радиусом Δr , мы примем за единицу). Тогда мы тоже можем положить:

$$\Delta\varphi_{\Phi} = \frac{\sum_1^n \Delta\varphi_i \cdot m_i}{\sum_1^n m_i},$$

где m_i — число, показывающее, во сколько раз количество водорода, выделяемое на данном поясе (i), больше количества водорода, выделяемого на центральном круге.

Если нормальная слагающая плотности тока может быть принята постоянной для всей поверхности микроэлектрода, то m_i будет просто равно отношению площади данного пояса i к площади центрального круга, что дает: $m_i = 2i - 1$. Откуда для этого случая имеем:

$$\Delta\varphi_{\Phi} = \frac{\sum_1^n \Delta\varphi_i \cdot (2i - 1)}{\sum_1^n 2i - 1}.$$

Пользуясь этим выражением и зависимостью $\Delta\varphi_{\Phi}$ от r , определяемой уравнением Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина (для чего можно непосредственно воспользоваться кривой $\Delta\varphi_{\Phi}(r)$, изображенной на рис. 3, мы получим для $\Delta\varphi_{\Phi}$ значение: $\Delta\varphi_{\Phi} = 0.6 \cdot \Delta\varphi_{\max}$.

Если принять это соотношение для случая $\Delta\varphi_{\max} = 0.01$ В, то для $\Delta\varphi_{\Phi}$ получается соответствующее значение $\Delta\varphi_{\Phi} = 0.006$ В. Это соотношение не вполне точно, так как при $\Delta\varphi_{\max} = 0.01$ уравнение Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина уже не является вполне строго применимым.

Однако искажение хода кривой, изображенной на рис. 3, в данном случае еще не может быть настолько велико, чтобы существенно сказаться на наших, вообще говоря, ориентировочного типа расчетах. Скорее мы можем ожидать, что принятое нами для $\Delta\varphi_{\Phi}$ значение $0.006 \Delta\varphi_{\max}$ при $\Delta\varphi_{\max} = 0.01$ В немного завышено за счет того, что при $\Delta\varphi_{\max} = 0.01$ В плотность тока на краю микроэлектрода должна быть уже несколько выше (примерно на 20%), чем в центре микроэлектрода. Принимая $\Delta\varphi_{\Phi} = 0.006$ В при $\Delta\varphi_{\max} = 0.01$ В, мы можем, на основании данных таблицы, сказать, что при $\Delta\varphi_{\max} \sim 0.01$ В коэффициенты $\eta_{\kappa}^{\%}$ и $\eta_{\delta}^{\%}$ должны иметь значения: $\eta_{\kappa}^{\%} \sim 90\%$; $\eta_{\delta}^{\%} \sim 10\%$. Для нас интересно еще, хотя бы ориентировочно, представить себе порядок величины $\Delta\varphi_{\max}$, при котором коэффициент $\eta_{\delta}^{\%}$ становится больше коэффициента $\eta_{\kappa}^{\%}$. Иначе говоря, то значение $\Delta\varphi_{\max}$, при котором доминирующее влияние на скорость растворения металла должен был бы получить процесс электропроводности.

Согласно данным в таблице условию $\eta_{\delta}^{\%} > \eta_{\kappa}^{\%}$ должно отвечать значение $\Delta\varphi_{\Phi} > 0.05$ В. С другой стороны, $\Delta\varphi_{\max}$ должно быть и в этом случае больше $\Delta\varphi_{\Phi}$. Поэтому мы можем во всяком случае принять, что $\Delta\varphi_{\max}$ в данном случае должно быть заметно больше 0.05 В. Ориентировочно мы можем сказать, что для перехода к случаям, в которых процессу электропроводности принадлежал бы доминирующий кинетический вес, величина $\Delta\varphi_{\max}$ должна была бы, вероятно, достигнуть значения порядка $\gtrsim 0.1$ В.

Переходя к вопросу о целесообразности использования уравнения теории локальных элементов для трактовки закономерностей, определяющих скорость растворения металла, оговорим, что в дальнейшем нам придется учесть еще наличие связи между процессами электропроводности и диффузии. Предварительно, однако для характеристики взаимоотношения между кинетиче-

ским весом процесса электропроводности и электродных процессов мы рассмотрим этот вопрос (формально), игнорируя наличием этой связи. С этой точки зрения мы можем, на основании изложенного, дать следующую характеристику целесообразности использования уравнения теории локальных элементов.

Первоначально в теории локальных элементов для омического падения потенциала принимались большие значения, порядка десятых вольта. При этом условии, согласно изложенному, уравнение теории локальных элементов действительно являлось бы если и не полноценным уравнением, то во всяком случае уравнением процесса, которому соответствует доминирующий кинетический вес $\eta_s^0 > 50\%$. Однако в дальнейшей эволюции этой теории значение величины $\Delta\varphi$ постепенно снижается, так что в последнее время для этой величины, обычно, указываются значения порядка сотых и тысячных долей вольта. Между тем, использование уравнения теории локальных элементов при этих значениях омического падения потенциала, очевидно, нецелесообразно. Действительно, согласно изложенному, при значениях $\Delta\varphi_{\max}$, лежащих в пределах от 0 до 0.01 V, кинетический вес процесса электропроводности ничтожен, значения η_s^0 должны в этом случае лежать в пределах от 0 до 10%. Значение же η_k^0 в пределах от 100% до 90%. Таким образом, при омическом падении потенциала, не превышающем 0.01 V, катодный процесс является практически определяющим кинетику реакции, так что уравнение скорости этого процесса может быть практически принято полноценным, использование же уравнения теории локальных элементов является в этом случае совершенно неприемлемым и может повести к серьезным недоразумениям.

Здесь можно отметить, что при наличии анодной поляризации кинетический вес процесса электропроводности должен, вообще говоря, еще уменьшиться, но в этом случае наблюдаемые для скорости растворения металла закономерности должны трактоваться уже с учетом как уравнения скорости катодного, так и анодного процесса, причем для этого случая, как то показано в работе А. И. Шульгина [4], может быть выведено и общее уравнение для этих двух процессов. Для тех случаев, когда $\Delta\varphi_{\max}$ имело бы значение порядка нескольких сотых вольта, т. е. $0.01 < \Delta\varphi_{\max} < 0.1$ V, мы все-таки должны были бы рассматривать уравнения скоростей электродных процессов в качестве основных выражений для трактовки наблюдаемых для скорости растворения металла закономерностей (при условии отсутствия заметного влияния процесса диффузии), а уравнение теории локальных элементов как подсобное, так как значение η_s^0 и в этом случае еще меньше 50%.

Таким образом, даже при отсутствии связи между процессами электропроводности и диффузии использование уравнения теории локальных элементов при величинах омического падения потенциала порядка сотых вольта следует признать нецелесообразным, а при значениях меньших 0.01 V практически не имеющим смысла.

Для полной характеристики рассматриваемого нами вопроса мы должны учесть еще оговоренную выше связь между процессами диффузии и электропроводности. Можно отметить, что еще в нашей первой работе [6], рассматривая ряд положений, говорящих в пользу возможности считать кинетический вес процесса электропроводности в системе процессов, протекающих в микроэlemente, близким к нулю (в указанной работе мы пользовались в этом случае термином „мгновенный процесс“), было отмечено ранее, что в пользу этого предположения говорит и предпосылка о мгновенности родственного процесса диффузии. Солидное обоснование и анализ этой связи дается в указанной уже работе Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина. Согласно этой работе, при малых размерах микрокатодов, порядка толщины диффузного слоя или меньше, наличие заметного влияния процесса электропроводности на кинетику процес-

сов, протекающих в микроэlemente, не отделимо от соответствующего влияния процесса диффузии. Осторожности ради, мы допустим, однако, что непосредственная связь между моментом появления заметного влияния на скорость растворения металла процесса электропроводности и диффузии может быть при известных условиях несколько нарушена, в смысле задержки появления заметного влияния для процесса диффузии. Это допущение в известной мере может быть оправдано следующими соображениями.

В указанной работе Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина для толщины диффузного слоя принимается величина $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ см. Допустимо, что фактическая толщина диффузного слоя может быть принята меньшей. Так, в работе W. Nernst и E. S. Merlam [11] для этой величины рассчитывается значение $\delta = 7.6 \cdot 10^{-4}$ см. Это значение δ находится в согласии и с теоретическими выводами в специальном исследовании Б. Г. Левича „Теория концентрационной поляризации“ [12].

С другой стороны, нельзя отрицать, что размеры микрокатодов в некоторых случаях могут быть относительно велики, например порядка $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ см, т. е. значительно превосходить по размерам толщины диффузного слоя. Кроме того, необходимо учесть также и некоторые другие обстоятельства; так, например, процесс выделения водорода на микроэлектродах может вызвать своего рода перемешивание в самом диффузном слое. В концентрированных растворах кислот диффузия может отчасти протекать за счет не диссоциированных молекул; наконец, реальный микрокатод должен несколько выступать на поверхности основного металла, что также может в известной мере снизить влияние процесса диффузии. Поэтому мы допускаем, что при значительных размерах микрокатодов, например диаметром в 0.1 мм, что допустимо: нарастание кинетического веса процесса диффузии может оказаться при интенсивном перемешивании электролита несколько задержанным по отношению к моменту появления заметного влияния процесса электропроводности. Однако, если мы даже примем, согласно сделанному допущению, что величина $\Delta\varphi_{\max}$ может быть повышена до нескольких сотых вольта без появления заметного изменения концентраций в диффузном слое, то мы все же получим режим, в котором доминирующим кинетическим весом будут обладать электродные процессы. Для того чтобы доминирующим оказался кинетический вес процесса электропроводности, нам необходимо перейти к значениям $\Delta\varphi_{\max}$ порядка не сотых, а десятых вольта, но при таких значениях $\Delta\varphi_{\max}$ допущение близости кинетического веса процесса диффузии к нулю, даже при сделанных нами оговорках, является маловероятным.

Для случая же микрокатодов очень малых размеров мы должны ожидать, что уже при условии $\Delta\varphi_{\max} > 0.01$ V должно появиться заметное влияние процесса диффузии на скорость растворения, причем при дальнейшем изменении условий в направлении, которое могло бы повысить значение $\Delta\varphi_{\max}$ (например снижение величины перенапряжения водорода и т. п.), кинетический вес процесса диффузии должен быстро возрастать, так что в конечном итоге мы перейдем к случаям, в которых процесс диффузии будет уже определяющим кинетику.

Эти выводы могут быть сделаны, повидимому, достаточно уверенно для того случая, когда поверхность растворяющегося металла может рассматриваться как поверхность основного металла (анодная), на которой распределены включения, образующие микрокатоды. Необходимо, однако, учитывать и возможность иного случая, а именно, — когда поверхность металла покрыта примесью; причем эта катодная поверхность в ряде точек нарушена с образованием микроанодов. Поверхность металла является в последнем случае как бы негативным изображением поверхности предыдущего случая. Следует думать, что условие значительной величины омического падения потенциала порядка десятых вольта для реализации варианта, в котором процессу электропроводности принадлежал бы доминирующий кинетический вес по отношению

к кинетическому весу электродных процессов, должно сохраниться и в этом случае. Однако можно допустить, что в данном случае реализация значительных величин омического падения потенциала, без резко выраженного влияния процесса диффузии, окажется несколько более реальной для случая, когда микроаноды достаточно удалены друг от друга. К сожалению, практическая возможность использования уравнения теории локальных элементов для выражения скорости растворения металла и в этом случае остается под большим сомнением, так как при больших значениях омического падения потенциала и при расположении катодов и анодов, примерно в одной плоскости, значение величины $\Delta\phi_0$, которая должна быть подставлена в это уравнение, а также зависимость этой величины от изменений других параметров являются слишком неопределенными. Наибольших возможностей для использования уравнения теории локальных элементов можно ожидать, повидимому, в случае, когда поверхность металла покрыта защитной пленкой, которая прорвана только в отдельных точках, так что микрокатоды и аноды значительно удалены друг от друга.

Выводы

В данной работе делается попытка оценить целесообразность использования уравнения теории локальных элементов для выражения скорости растворения металлов в кислотах.

С этой целью используется введенный в работе автора „О кинетическом весе процесса и т. д.“ [8], коэффициент влияния параметров η .

Показывается, что при относительно небольших значениях омического падения потенциала в микроэлементе, порядка сотых долей вольта, коэффициент влияния параметров, в уравнении скорости катодного процесса, η_k больше, чем соответствующий коэффициент η_0 , в уравнении теории локальных элементов. При значениях омического падения потенциала порядка тысячных долей вольта η_0 становится близким к нулю. Поэтому при указанных значениях омического падения потенциала в микроэлементе следует считать целесообразным использование для трактовки закономерностей, определяющих скорость растворения металла, уравнений скоростей электродных процессов, а не уравнения теории локальных элементов. При больших значениях омического падения потенциала в микроэлементе возможность использования уравнения теории локальных элементов будет, вероятно, исключаться за счет наложения влияния процесса диффузии. Но, кроме того, при больших значениях омического падения потенциала и при расположении катодов и анодов микроэлемента в одной плоскости количественная трактовка наблюдаемых для скорости растворения металла закономерностей, даже при отсутствии выраженного влияния на нее процесса диффузии, должна быть затруднена, вследствие неопределенности, которую приобретают в этом случае значения параметров в соответствующих уравнениях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Н. Фрумкин, Z. phys. Ch., A, 160; 116 (1932); А. Н. Фрумкин, Тр. второй конф. по коррозии металлов, 1, 5 (1940); Я. Колотыркин, А. Н. Фрумкин, Ж. Физ. X., XV, 3, 346 (1941). — [2] Wagner u. Traud, Z. Elektroch., 44, 391 (1938). — [3] А. И. Шультин, Ж. Физ. X., XV, 3, 359 (1941); Ж. Физ. X., XV, 3, 370 (1941); Ж. Физ. X., XVIII, 61 (1944). — [4] А. И. Шультин, Ж. Физ. X., XVIII, 69 (1944). — [5] Я. В. Дурдин, Уч. зап. ЛГУ, № 40, 3 (1939). — [6] С. М. Страуманис (статья в книге „Коррозии и защита металлов“); О. Кренке, Э. Маес; В. Бек, ОНТИ, 1935, стр. 150; то же Электрохимическая теория коррозии (сборн. ОНТИ, 1938). — [7] Б. Г. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов. АН СССР (1945); Тр. второй конф. по коррозии металлов, 1, 25 (1940). — [8] Я. В. Дурдин, ЖОХ, 16, 1153 (1946), сообщ. I. — [9] Я. В. Дурдин, ЖОХ, 16, 1378 (1946).

сообщ. II. — [10] Б. Г. Левич и А. Н. Фрумкин, Ж. Физ. Х., 15, 6, 748 (1941). — [11] W. Nernst u. E. Meriam, Z. phys. Ch., 53, 234 (1905). — [12] Б. Г. Левич, Ж. Физ. Х., 18, 335 (1944).

Поступило в Редакцию
16 января 1946 г.

CONTRIBUTION TO THE ELECTROCHEMICAL THEORY OF DISSOLUTION OF METALS IN ACIDS. II

Y. W. Durdin

Summary

In the present work an attempt is made to evaluate the expedience of using the equation of the theory of local elements in order to express the rate of dissolution of metals in acids.

For this purpose, the coefficient of influence of the parameters η is used as introduced by the author in his paper „On the Kinetic weight of the process... etc.“.

It is shown that with relatively small values of ohmic potential drop in the microelement, of the order of hundredth fractions of one volt, the coefficient of influence of the parameters is larger in the equation of the rate of the cathode process η_K , than the respective coefficient η_s in the equation of the theory of local elements. With values of ohmic potential drop of the order of thousandth fractions of one volt, the value η_s approaches zero. Therefore, in case, when the ohmic potential drop in the microelement is expressed by the above values, it is believed expedient to use for the interpretation of regularities determining the rate of dissolution of metals, the equations of the rates of the electrode processes rather than those of the theory of local elements. With greater values of ohmic potential drop in the microelement, the possibility of using the equations of the theory of local elements will probably be excluded on account of a superposition of influence of the diffusion process.

Moreover, with large values of the ohmic potential drop in the microelement and the arrangement of the cathodes and anodes of the microelement in the same plane, the quantitative interpretation of the regularities observed for the rates of dissolution of metals will, be rendered difficult even in the absence of a pronounced influence of the diffusion process upon it, owing to the indefiniteness acquired in such a case by the parameter values in the respective equations.
